

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-315178

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

C08L 23/10

C07C 11/06

C08F 4/64

(21)Application number : 10-124630

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 07.05.1998

(72)Inventor : YAMAUCHI AKIRA
SAITO JUN

(54) OLEFIN (CO)POLYMER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefin (co)polymer composition having excellent melt tenacity and moldability with small fish eyes generating in a film formation and to provide a method for producing the composition.

SOLUTION: This olefin (co)polymer is obtained by (co)polymerizing propylene using a catalyst pre-activated by carrying a small amount of polypropylene to be (co)polymerized and more than two kinds of polyethylenes having high inherent viscosities to a catalyst for producing polyolefins. The polymerization process comprises (a) a pre-polymerization process polymerizing a polymer containing 0.1-5.0 pts.wt. of high-molecular weight polyethylene and having an inherent viscosity $[\eta A]$ measured in tetralin at 135° C in the range within 15-100 dl/g, (b) a pre-polymerization process polymerizing 0.01-5.0 pts.wt. of high-molecular weight polyethylene having an inherent viscosity $[\leq B]$ smaller than the polymer (a) and in the range within 10-50 dl/g, and a main process polymerizing polypropylene or a polymer containing ≥ 50 wt.% of propylene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315178

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

C 0 7 C 11/06

C 0 7 C 11/06

C 0 8 F 4/64

C 0 8 F 4/64

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-124630

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月 7 日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 山内 彰

千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

(72) 発明者 齋藤 純

千葉県君津市主師2丁目20番3号

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 オレフィン (共) 重合体組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熔融張力が高く、成形性に優れ、フィルム製膜時に発生するフィッシュアイが少ないオレフィン (共) 重合体組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン製造用触媒に少量の本 (共) 重合目的のポリプロピレンおよび2種類以上の高い固有粘度を有するポリエチレンを担持させて予備活性化した触媒を使用してプロピレンを本 (共) 重合させる。高分子量ポリエチレンを0.01-5.0重量部含み、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15-100dl/gの範囲のポリマーを重合する予備重合工程(a)と、固有粘度 $[\eta]$ が前記ポリマーよりも小さく、かつ10-50dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01-5.0重量部の範囲重合する予備重合工程(b)と、ポリプロピレンまたはプロピレンを50wt%以上含むポリマーを重合する本重合工程により製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)～(c)の成分を含むオレフィン(共)重合体組成物であって、(c)成分100重量部に対して、(a)成分を0.01～5.0重量部、(b)成分を0.01～5.0重量部を含むことを特徴とするオレフィン(共)重合体組成物。

(a) 135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100 dl/gの範囲である高分子量ポリエチレン。

(b) 135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が10～50 dl/gの範囲であり、かつ(a)成分の固有粘度 $[\eta]$ よりも小さい高分子量ポリエチレン。

(c) 前記高分子量のポリエチレン(a)および(b)以外のオレフィン(共)重合体。

【請求項2】 オレフィン(共)重合体組成物の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_r]$ が、0.2～10 dl/gの範囲である請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

【請求項3】 前記(c)成分のオレフィン(共)重合体が、プロピレン単体重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種類のポリマーである請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

【請求項4】 オレフィン(共)重合体組成物が、230℃における熔融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_r]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_r] - 0.75$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン

(共)重合体組成物。

【請求項5】 オレフィン(共)重合体組成物が、230℃における熔融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_r]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_r] - 0.72$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン

(共)重合体組成物。

【請求項6】 オレフィン(共)重合体組成物が、230℃における熔融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_r]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_r] - 0.70$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン

(共)重合体組成物。

【請求項7】 下記(a)～(c)の工程を含むオレフィン(共)重合体組成物の製造方法であって、(c)工程で得られるオレフィン(共)重合体100重量部に対して、(a)工程で得られる高分子量ポリエチレンを0.01～5.0重量部、(b)工程で得られる高分子量ポリエチレンを0.01～5.0重量部の範囲で重合することを特徴とするオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

(a) 135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100 dl/gの範囲である高分子量ポリエチレンを重合する予備重合工程。

(b) 135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が10～50 dl/gの範囲であり、かつ(a)成分の固有粘度 $[\eta]$ よりも小さい高分子量ポリエチレンを重合する予備重合工程。

(c) 前記高分子量のポリエチレン(a)および(b)以外のオレフィン(共)重合体を重合する本(共)重合工程。

【請求項8】 (a)工程の後に(b)工程を行う請求項7に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項9】 予備重合工程(a)および予備重合工程(b)から選ばれるいずれかの工程で、第1予備重合工程および第2予備重合工程から選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合する請求項7または8に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項9に記載の予備活性化触媒を用いて2種以上の固有粘度が異なるポリエチレンを担持させた予備活性化触媒の存在下に、プロピレン単体重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種類のポリマーを本(共)重合させる請求項9に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項11】 第1予備重合工程および第2予備重合工程から選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合する請求項7または8に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項12】 請求項11に記載の予備活性化触媒を用いて2種以上の固有粘度が異なるポリエチレンを担持させた予備活性化触媒の存在下に、プロピレン単体重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種類のポリマーを本(共)重合させる請求項11に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項13】 オレフィン(共)重合体組成物を、予備活性化触媒と、周期表(1991年版)第1族、第2

族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(Al2)を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物(Al1)との合計で遷移金属原子1モルに対し0.05~5.000モル、ならびに電子供与体(E2)を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0~3.000モルをさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種のポリマーを本(共)重合させて得る請求項7または8に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項14】 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01~5.000gを担持している請求項9~13のいずれかに記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項15】 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が10dl/gより小さいポリプロピレン0.01~100g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01~5.000gを担持している請求項9~13のいずれかに記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項16】 オレフィン(共)重合体が、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1.000ミリモルの触媒量で製造される請求項7~15のいずれかに記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン(共)重合体組成物およびその製造方法に係り、さらに詳しくは、特定の予備活性化触媒を用いたオレフィン(共)重合体組成物は、溶融張力が高く、成形性が優れ、フィルム製膜時に発生するフィッシュアイが少ないオレフィン(共)重合体組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンは、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なため各成形分野に広く用いられている。しかしながら、溶融張力が小さいため、真空及び圧空成形等の熱成形、中空成形、発泡成形等の成形性に劣っている。

【0003】 ポリプロピレンの溶融張力を高める方法と

して、溶融状態下において、ポリプロピレンに有機過酸化化合物と架橋助剤を反応させる方法(特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報等)、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素不存在下で反応させて、自由端鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを製造する方法(特開平2-298536号公報)などが開示されている。

【0004】 溶融張力等の溶融粘弾性を向上させる他の方法として、固有粘度または分子量の異なるポリエチレン若しくはポリプロピレンを配合した組成物や、このような組成物を多段階重合によって製造する方法が提案されている。

【0005】 たとえば、超高分子量ポリプロピレン2~30重量部を通常のポリプロピレン100重量部に添加し、融点以上210℃以下の温度範囲で押し出す方法(特公昭61-28694号公報)、多段階重合法により得られた極限粘度比が2以上の分子量の異なる2成分のポリプロピレンからなる押し出しシート(特公平1-12770号公報)、高粘度平均分子量のポリエチレンを1~10重量%含む、粘度平均分子量の異なる3種類のポリエチレンからなるポリエチレン組成物を溶融混練法、若しくは多段階重合法によって製造する方法(特公昭62-61057号公報)、高活性チタン・バナジウム固体触媒成分を用いて、多段階重合法により、極限粘度が20dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.05ないし1重量%未満重合させるポリエチレンの重合方法(特公平5-79683号公報)、1-ブテンや4-メチル-1-ペンテンで予備重合処理された高活性チタン触媒成分を用いて特殊な配列の重合器により多段階重合法により、極限粘度が15dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.1~5重量%重合させるポリエチレンの重合方法(特公平7-8890号公報)などが開示されている。

【0006】 さらに、担持型チタン含有固体触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分にエチレンとポリエチレン化合物が予備重合されてなる予備重合触媒を用いてプロピレンを重合することにより、高溶融張力を有するポリプロピレンを製造する方法(特開平5-222122号公報)および同様の触媒成分を用いた予備重合をエチレンの単独で行い極限粘度が20dl/g以上のポリエチレンを含有するエチレン含有予備重合触媒を用いる高溶融張力を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法(特開平4-55410号公報)が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記提案されている種々の組成物やそれらの製造方法においては、ポリオレフィンの溶融張力のある程度の向上は認めらるものの、架橋助剤による臭気の残留、成形性、フィルム製膜時にフィッシュアイが発生するなど改善すべき点も残っている。

る。

【0008】また、高分子量のポリオレフィンの製造工程を、本重合における通常のプロピレン（共）重合行程に組み込む多段重合法においては、その高分子量のポリオレフィンを微量生成させるための、オレフィン（共）重合量の微量コントロールが難しいこと、また分子量の十分に大きいポリオレフィンを生成するために低い重合温度が必要なこともあり、プロセスの改造を必要とし、さらにポリプロピレン組成物の生産性も低下する。

【0009】ポリエン化合物を予備重合させる方法においては、別途にポリエン化合物を準備する必要がある、またポリエチレンを予備重合させる方法を開示した文献に基づいてプロピレンを重合した場合、最終的に得られるポリプロピレン組成物への予備重合したポリエチレンの分散性が不均一であり、ポリプロピレン組成物の安定性の面でさらに改善が要求される。

【0010】上記したように、従来技術においては、ポリプロピレンは熔融張力の向上において不十分である外、臭気の問題の点や成形性で改善すべき課題を有している。

【0011】また、大きく流動性が異なる重合体粒子が共存するオレフィン共重合体をフィルムに加工した場合には、フィッシュアイが発生し、フィルム外観が損なわれる。

【0012】本発明は、特定の予備活性化触媒を用いたオレフィン（共）重合体組成物は、熔融張力が高く、成形加工性が優れ、フィルム製膜時に発生するフィッシュアイが少ないオレフィン（共）重合体組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、ポリオレフィン製造用触媒に少量の本（共）重合目的のポリプロピレンおよび特定の2種類以上の固有粘度が異なるポリエチレンを担持させて予備活性化触媒を使用してプロピレンを本（共）重合させた組成物は、成形性が優れ、かつフィルム製膜時に発生するフィッシュアイが少ないことを見出し、本発明に至った。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記（a）～（c）の成分を含むオレフィン（共）重合体組成物であって、（c）成分100重量部に対して、

（a）成分を0.01～5.0重量部、（b）成分を0.01～5.0重量部を含むことを特徴とする。

（a）135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100dl/gの範囲である高分子量ポリエチレン。

（b）135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が10～50dl/gの範囲であり、かつ（a）成分の固有粘度 $[\eta]$ よりも小さい高分子量ポリエチレン。

（c）前記高分子量のポリエチレン（a）および（b）以外のオレフィン（共）重合体。

【0015】前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が、0.2～10dl/gの範囲であることが好ましい。

【0016】また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、（c）成分のオレフィン（共）重合体が、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種以上であることが好ましい。

【0017】また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体が、230℃における熔融張力（MS）と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ との間に、

$$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.75$$

で表される関係を有することが好ましく、さらに好ましくは、

$$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.72$$

とくに好ましくは、

$$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.70$$

で表される関係を有する。

【0018】また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体が、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.000モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンからなる予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンを本（共）重合させて製造されることが好ましい。

【0019】また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体が、予備活性化触媒と、周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL2）を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物（AL1）との合計で遷移金属原子1モルに対し0.05～5.000モル、ならびに電子供与体（E2）を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体（E1）との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0～3.000モルをさらに含有させたオレフィン本（共）重合触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンを本（共）重合させて製造されることが好ましい。

【0020】また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成

分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01~5.000gを担持しているが好ましい。

【0021】また、前記オレフィン(共)重合体組成物においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が10dl/gより小さいポリプロピレン0.01~100g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01~5.000gを担持していることが好ましい。

【0022】次に本発明の製造方法は、下記(a)~(c)の工程を含むオレフィン(共)重合体組成物の製造方法であって、(c)工程で得られるオレフィン

(共)重合体100重量部に対して、(a)工程で得られる高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部、

(b)工程で得られる高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部の範囲で重合することを特徴とする。

(a)135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの範囲である高分子量ポリエチレンを重合する予備重合工程。

(b)135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が10~50dl/gの範囲であり、かつ(a)成分の固有粘度 $[\eta]$ よりも小さい高分子量ポリエチレンを重合する予備重合工程。

(c)前記高分子量のポリエチレン(a)および(b)以外のオレフィン(共)重合体を重合する本(共)重合工程。

【0023】前記方法においては、(a)工程と(b)工程の順序は問わず、どちらの工程を先に行ってもよいが、(a)工程の後に(b)工程を行うのが好ましい。また前記方法においては、第1予備重合工程および第2予備重合工程から選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1.000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体

(E1)の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合することが好ましい。また前記方法においては、前記の予備活性化触媒を用いて2種以上の固有粘度が異なるポリエチレンを担持させた予備活性化触媒の存在下に、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種のポリマーを本(共)重合させることが好ましい。また前記方法においては、第1予備重合工程および第2予備重合工程か

ら選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1.000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合することが好ましい。また前記方法においては、前記の予備活性化触媒を用いて2種以上の固有粘度が異なるポリエチレンを担持させた予備活性化触媒の存在下に、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種のポリマーを本(共)重合させることが好ましい。また前記方法においては、オレフィン(共)重合体組成物を、予備活性化触媒と、周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物(AL1)との合計で遷移金属原子1モルに対し0.05~5.000モル、ならびに電子供与体(E2)を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0~3.000モルをさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種のポリマーを本(共)重合させて得ることが好ましい。また前記方法においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01~5.000gを担持していることが好ましい。また前記方法においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が10dl/gより小さいポリプロピレン0.01~100g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01~5.000gを担持していることが好ましい。また、前記方法においては、オレフィン(共)重合体が、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1.000ミリモルの触媒量で製造されることが好ましい。また前記オレフィン(共)重合体組成物は、フィルムに好ましく適用できる。

【0024】

【発明の実施の形態】本明細書中において用いる「ポリプロピレン」の用語は、プロピレン単独重合体および

ロビレン重合単位を50重量%以上含有するプロビレン-オレフィンランダム共重合体およびプロビレン-オレフィンブロック共重合体を意味し、「ポリエチレン」の用語は、エチレン単独重合体およびエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィンランダム共重合体を意味する。

【0025】ポリプロピレン組成物の(a)成分を構成するポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が15~100dl/gのポリエチレンであって、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であり、好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を70重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体、特に好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を90重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体が適しており、これらの(共)重合体は1種のみならず2種以上混合してもよい。

【0026】(a)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_a]$ が15dl/g未満であると、得られるポリプロピレン組成物の熔融張力が低下し、成形性の向上効果が不十分となる。

【0027】(a)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_a]$ は15~100dl/g、好ましくは17~50dl/gの範囲である。また(a)成分のポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が15dl/gにまで高分子量化させる必要があるため、高分子量化の効率面からエチレン重合単位が50重量%以上であることが好ましい。

【0028】ポリプロピレン組成物の(b)成分を構成するポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_b]$ が(a)の固有粘度 $[\eta_a]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gのポリエチレンであって、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であり、好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を70重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体、特に好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を90重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体が適しており、これらの(共)重合体は1種のみならず2種以上混合してもよい。

【0029】(b)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_b]$ が10dl/g未満であると、得られるポリプロピレン組成物の熔融張力が低下し、成形性の向上効果が不十分となり、また固有粘度 $[\eta_b]$ が50dl/g以上であると、(a)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_a]$ と(c)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_c]$ との差が大きいために、(c)成分のポリプロピレン中への(a)成分のポリエチレンの分散が悪くなり、フィルム製膜時にフィッシュアイが発生し、フィルム外観が損な

われる。

【0030】(b)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_b]$ は10~50dl/g、好ましくは10~25dl/gの範囲である。また(b)成分のポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_b]$ が10dl/gにまで高分子量化させる必要があるため、高分子量化の効率面からエチレン重合単位が50重量%以上であることが好ましい。

【0031】(a)および(b)成分のポリエチレンを構成するエチレンと共重合されるエチレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数3~12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であってもよい。(a)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_a]$ と(b)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_b]$ と(c)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_c]$ との関係は、さらに下記式(数1)の関係を満たすときに、フィルム製膜時のフィッシュアイが少なくなり好ましい。

$$\text{【数1】 } [\eta_c] + \{([\eta_a] - [\eta_c])/2\} - 13 < [\eta_a] < [\eta_c] + \{([\eta_a] - [\eta_c])/2\} + 13$$

さらに好ましくは、下記式(数2)の関係を満たすときである。

$$\text{【数2】 } [\eta_c] + \{([\eta_a] - [\eta_c])/2\} - 10 < [\eta_a] < [\eta_c] + \{([\eta_a] - [\eta_c])/2\} + 10$$

【0032】(a)および(b)成分のポリエチレンの密度については、特に制限はないが、具体的には、880~980g/リットル程度のものが好適である。

【0033】ポリプロピレン組成物を構成する(c)成分のポリプロピレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_c]$ が0.2~10dl/gの結晶性ポリプロピレンであって、プロビレン単独重合体またはプロビレン重合単位を50重量%以上含有するプロビレン-オレフィンランダム共重合体もしくはプロビレン-オレフィンブロック共重合体であり、好ましくはプロビレン単独重合体、プロビレン重合単位含有量が90重量%以上含有するプロビレン-オレフィンランダム共重合体またはプロビレン重合単位含有量が70重量%以上のプロビレン-オレフィンブロック共重合体である。これらの(共)重合体は1種のみならず2種以上の混合物であってもよい。

【0034】(c)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_c]$ は0.2~10dl/g、好ましくは0.5~8dl/gのものが用いられる。(c)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_c]$ が0.2dl/g未満の場合、得られるポリプロピレン組成物の機械的特性が悪化し、また10dl/gを超えると得られるポリプロピレン組成物の成形性が悪化する。

【0035】(c)成分のポリプロピレンを構成するプロピレンと共重合されるプロピレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数2~12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であってもよい。

【0036】(c)成分のポリプロピレンの立体規則性については、特に制限はなく結晶性ポリプロピレンであれば、本発明の目的を達成するどのようなポリプロピレンであってもよい。具体的には¹³C-NMR(核磁気共鳴スペクトル)で測定したアイソタクチックペンタッド分率(mmm)が0.80~0.99、好ましくは0.85~0.99、特に好ましくは0.90~0.99の結晶性を有するポリプロピレンが使用される。

【0037】アイソタクチックペンタッド分率(mmm)とはエイザンベリ(A.Zambelli)等によって提案(Macromolecules 6, 925 (1973))された¹³C-NMRにより測定される、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率であり、スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイザンベリ(A.Zambelli)等によって提案(Macromolecules 8, 687 (1975))された帰属に従って決定される。具体的には、ポリマー濃度20重量%のo-ジクロロベンゼン/臭化ベンゼン=8/2重量比の混合溶液を用い、67.20 MHz、130℃にて測定することによって求められる。測定装置としては、たとえばJEOL-GX270 NMR測定装置(日本電子(株)製)が用いられる。

【0038】ポリプロピレン組成物の熔融張力は、230℃における熔融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.75$$

で表される関係にあることが好ましい。上限については特に限定されないが、あまりにも熔融張力が高いと組成物の成形性が悪化することから、好ましくは、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.72$$

より好ましくは、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.70$ の関係を満足させる。

【0039】ここで、230℃における熔融張力(MS)は、メルトテンションテスター2型(株)東洋精機製作所製を用いて、装置内にてオレフィン(共)重合体組成物を230℃に加熱し、熔融オレフィン(共)重合体組成物を直径2.095 mmのノズルから20 mm/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、このストランドを3.14 m/分の速度で引き取る際の糸状ポリプロピレン組成物の張力を測定した値(単位: cN)である。

【0040】本明細書中において「予備活性化」との用語は、ポリオレフィン製造用触媒の高分子量活性を、ブ

ロピレンまたはプロピレンと他のオレフィンとの本(共)重合を実施するに先立って、予め活性化することを意味し、ポリオレフィン製造用触媒の存在下にエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとを予備活性化(共)重合して触媒に担持させることにより行う。

【0041】本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒は、従来からポリオレフィンの製造用に使用される遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物および所望により使用される電子供与体からなるポリオレフィン製造用触媒に、少量の特定の固有粘度を有する本(共)重合目的のポリオレフィンおよび特定の高い2種類以上の固有粘度を有する少量のポリオレフィンを担持させることにより予備活性化した触媒である。

【0042】本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒において、遷移金属化合物触媒成分として、ポリオレフィン製造用として提案されている遷移金属化合物触媒成分を主成分とする公知の触媒成分のいずれをも使用することができ、中でも工業生産上、チタン含有固体触媒成分が好適に使用される。

【0043】チタン含有固体触媒成分としては、三塩化チタン組成物を主成分とするチタン含有固体触媒成分(特公昭56-3356号公報、特公昭59-28573号公報、特公昭63-66323号公報等)、マグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分とするチタン含有担持型触媒成分(特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-63311号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138712号公報等)などが提案されており、これらのいずれをも使用することができる。

【0044】上記以外の遷移金属化合物触媒成分として、通常メタロセンと称させる π 電子共役配位子を少なくとも1個有する遷移金属化合物も用いることができる。この時の遷移金属は、Zr, Ti, Hf, V, Nb, TaおよびCrから選択することが好ましい。

【0045】 π 電子共役配位子の具体例としては、 η -シクロペンタジエニル構造、 η -ベンゼン構造、 η -シクロブタトリエニル構造、または、 η -シクロオクタテトラエン構造を有する配位子が挙げられ、特に好ましいのは、 η -シクロペンタジエニル構造を有する配位子である。

【0046】 η -シクロペンタジエニル構造を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等が挙げられる。これらの基は、アルキル基、アリール基およびアラルキル基のような炭化水素基、トリアルキルシリル基のようなケイ素置換炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、鎖状および環状アルキレン基などで置換され

ても良い。

【0047】遷移金属化合物が π 電子共役配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個の π 電子共役配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、置換アルキリデン基、フェニル基、シリレン基、置換ジメチルシリレン基、ゲルミル基などを介して架橋していても良い。このときの遷移金属触媒成分は、上記のような π 電子配位子を少なくとも1個有する他に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基のような炭化水素

基、ケイ素置換炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、置換スルホナト基、アミドシリレン基、アミドアルキレン基などを有しても良い。なお、アミドシリレン基やアミドアルキレン基のような2価の基は π 電子共役配位子と結合しても良い。

【0048】上記のような通常メタロセンと称される π 電子共役配位子を少なくとも1個有する遷移金属化合物触媒成分は、さらに微粒子状担体に担持させて用いることも可能である。このような微粒子状担体としては、無機または有機化合物であっても、粒子径が5～300 μ m、好ましくは10～200 μ mの顆粒状ないしは球状の微粒子固体が使用される。このうち、担体使用する無機化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO 等またはこれらの混合物が挙げられる。これらの中では、 SiO_2 または Al_2O_3 を主成分とする物が好ましい。また、担体使用する有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2～12の α -オレフィンの重合体または共重合体、さらにはスチレンまたはスチレン誘導体の重合体または共重合体が挙げられる。

【0049】有機金属化合物(ALL)として、周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機基を有する化合物、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アルミニウム化合物などを、前記遷移金属化合物触媒成分と組み合わせて使用することができる。

【0050】特に、一般式が $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{X}$

(式中、 R^1 および R^2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基およびアルコキシ基の同種または異種を、Xはハロゲン原子を表わし、pおよびqは、 $0 < p + q \leq 3$ の正数を表わす)で表わされる有機アルミニウム化合物を好適に使用することができる。

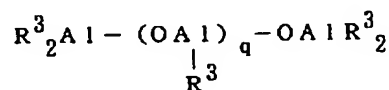
【0051】有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-i-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-i-ヘキシルアル

ミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-i-ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどの他ジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウム挙げることができ、好ましくは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライドを使用する。これらの有機アルミニウム化合物は、1種だけでなく2種類以上を混合して用いることもできる。

【0052】また、有機金属化合物(ALL)として、アルミノキサン化合物も使用することができる。アルミノキサンとは、下記一般式(化1)、または下記一般式(化2)で表される有機アルミニウム化合物である。

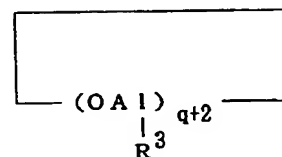
【0053】

(化1)



【0054】

(化2)



【0055】ここで、 R^1 は炭素数1～6、好ましくは、1～4の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、2-メチル-1-プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基などである化合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいのは、アルキル基であり、各 R^1 は同一でも異なっても良い。pは4～30の整数であるが、好ましくは6～30、特に好ましくは8～30である。

【0056】また、有機金属化合物(ALL)としての別の化合物として、ホウ素系有機金属化合物が挙げられる。このホウ素系有機金属化合物は、遷移金属化合物とホウ素原子を含むイオン性化合物と反応させることによ

り得られる。このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン（共）重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属化合物触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通常メタロセンと称される少なくとも1個の π 電子共役配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

【0057】ホウ素原子を含むイオン性化合物としては、具体的には、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ n -ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリジメチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアンモニウム等が挙げられる。

【0058】ホウ素系有機金属化合物は、また、遷移金属化合物とホウ素原子含有ルイス酸とを接触させることによっても得られる。このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン（共）重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通常メタロセンと称される少なくとも1個の π 電子共役配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

【0059】ホウ素原子含有ルイス酸としては、下記の一般式（化3）で表される化合物が使用可能である。

【0060】

【化3】 $BR^4R^5R^6$

（式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立してフッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有しても良いフェニル基、または、フッ素原子を示す。）

【0061】上記一般式で表される化合物として具体的には、トリ（ n -ブチル）ホウ素、トリフェニルホウ素、トリス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ホウ素、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ホウ素、トリス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）ホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等が挙げられ、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素が特に好ましい。

【0062】電子供与体（E1）は、ポリオレフィンの生成速度および／または立体規則性を制御することを目的として必要に応じて使用される。電子供与体（E1）として、たとえば、エーテル類、アルコール類、エステル類、アルデヒド類、脂肪酸類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、尿素およびチオ尿素類、イソシアネート類、アゾ化合物、ホスフィン類、ホスファイト類、ホスフィナイト類、硫化水素およびチオエーテル類、ネオアルコール類、シラノール類などの分子中に酸

素、窒素、硫黄、燐のいずれかの原子を有する有機化合物および分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物などが挙げられる。

【0063】エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ n -プロピルエーテル、ジ n -ブチルエーテル、ジ i -アミルエーテル、ジ n -ペンチルエーテル、ジ n -ヘキシルエーテル、ジ i -ヘキシルエーテル、ジ n -オクチルエーテル、ジ i -オクチルエーテル、ジ n -ドデシルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等が、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等が、またフェノール類として、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。

【0064】エステル類としては、メタクリル酸メチル、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸 n -プロピル、酢酸 i -プロピル、ギ酸ブチル、酢酸アミル、酢酸 n -ブチル、酢酸オクチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸2-エチルヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸フェニル、ケイ皮酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル、ナフトエ酸プロピル、ナフトエ酸ブチル、ナフトエ酸2-エチルヘキシル、フェニル酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、コハク酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル類、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ n -プロピル、フタル酸モノ n -ブチル、フタル酸ジ n -ブチル、フタル酸ジ i -ブチル、フタル酸ジ n -ヘブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジ n -オクチル、 i -フタル酸ジエチル、 i -フタル酸ジプロピル、 i -フタル酸ジブチル、 i -フタル酸ジ2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、ナフトレンジカルボン酸ジ i -ブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル類が挙げられる。

【0065】アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が、カルボン酸類として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、修酸、コハク酸、アクリル酸、マレイン酸、吉草酸、安息香酸などのモノカルボン酸類および無水安息香酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸などの酸無水物

が、けとん類として、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、ベンゾフェノン等が例示される。

【0066】窒素含有化合物としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、 β -(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、ピリジン、キノリン、 α -ピコリン、2,4,6-トリメチルピリジン、2,2,5,6-テトラメチルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン類、ホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'- β -ジメチルアミノメチルリン酸トリアミド、オクタメチルピロホスホルアミド等のアミド類、N,N,N',N'-テトラメチル尿素等の尿素類、フェニルイソシアネート、トルイルイソシアネート等のイソシアネート類、アゾベンゼン等のアゾ化合物類が例示される。

【0067】磷含有化合物としては、エチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-*n*-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-*n*-オクチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-*n*-ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類が例示される。

【0068】硫黄含有化合物としては、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル等のチオエーテル類、エチルチオアルコール、*n*-プロピルチオアルコール、チオフェノール等のチオアルコール類が挙げられ、さらに、有機ケイ素化合物として、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール等のシラノール類、トリメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジ-*i*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*i*-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、シクロベンチルメチルジメトキシシラン、シクロベンチルトリメトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラ

ン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノルボルニルメチルジメトキシシラン等の分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物等が挙げられる。これらの電子供与体は、1種の単独あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

【0069】予備活性化触媒は、遷移金属化合物触媒成分、および遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(ALL)、および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)、の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持した遷移金属化合物成分1g当たり0.01~100gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が10dl/gより小さい本(共)重合目的のポリプロピレン、および遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~5,000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が15~100dl/gであるポリエチレン(a)、および遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~5,000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が(a)の固有粘度 $[\eta_a]$ よりも小さく、かつ10~50dl/gであるポリエチレン(b)、からなる。

【0070】予備活性化触媒において、ポリエチレン(a)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が15~100dl/g、好ましくは17~50dl/gの範囲のエチレン単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以下であるエチレンと炭素数3~12のオレフィンとの共重合体である。

【0071】予備活性化触媒において、ポリエチレン(b)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が(a)の固有粘度 $[\eta_a]$ よりも小さく、かつ10~50dl/g、好ましくは10~25dl/gの範囲のエチレン単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以下であるエチレンと炭素数3~12のオレフィンとの共重合体である。

【0072】ポリエチレン(a)および(b)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~5,000g、好ましくは0.05~2,000g、さらに好ましくは0.1~1,000gである。遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量が0.01g未満では、本(共)重合の後に得られるポリプロピレン組成物の熔融張力の向上効果が不十分であり、成形性への向上効果が不十分である。また5,000gを越える場合にはそれらの効果の向上が顕著でなくなるばかりでなく、ポリプロピレン組成物の均質性が悪化する場合があるので好ましくない。

【0073】一方、ポリプロピレンは、135℃のテト

ラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 10 dl/g より小さい本(共)重合目的の(c)成分のポリプロピレンと同一組成のポリプロピレンであり、ポリプロピレン組成物の(c)成分のポリプロピレンの一部として組み入れられる。

【0074】一方、ポリプロピレンの遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの担持量は $0.01\sim 100\text{ g}$ 、換言すればポリプロピレン組成物基準で $0.001\sim 1$ 重量%の範囲が好適である。

【0075】予備活性化触媒は、遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物(AL1)および所望により使用される電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、本(共)重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンを予備(共)重合させてポリプロピレンを生成させ、次いでエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンを予備活性化(共)重合させてポリエチレン(a)を生成させて、さらにエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンを予備活性化(共)重合させてポリエチレン(b)を生成させて、遷移金属化合物触媒成分にポリプロピレンおよびポリエチレン(a)およびポリエチレン(b)を担持させる予備活性化処理により製造する。

【0076】この予備活性化処理において、遷移金属化合物触媒成分、触媒成分中の遷移金属 1 mol に対し $0.01\sim 1,000\text{ mol}$ 、好ましくは $0.05\sim 500\text{ mol}$ の有機金属化合物(AL1)、および触媒成分中の遷移金属 1 mol に対し $0\sim 500\text{ mol}$ 、好ましくは $0\sim 100\text{ mol}$ の電子供与体(E1)を組み合わせるポリオレフィン製造用触媒として使用する。

【0077】このポリオレフィン製造用触媒を、エチレンまたはエチレンとその他のオレフィンの(共)重合容積 1 リットル 当たり、触媒成分中の遷移金属原子に換算して $0.001\sim 5,000\text{ ミリモル}$ 、好ましくは $0.01\sim 1,000\text{ ミリモル}$ 存在させ、溶媒の不存在下または遷移金属化合物触媒成分 1 g に対し 100 リットル までの溶媒中において、本(共)重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの混合物 $0.01\sim 500\text{ g}$ を供給して予備(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分 1 g に対し $0.01\sim 100\text{ g}$ のポリプロピレンを生成させ、次いでエチレンまたはエチレンとエチレンとその他のオレフィンの混合物 $0.01\text{ g}\sim 10,000\text{ g}$ を供給して予備活性化(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分 1 g に対し $0.01\sim 5,000\text{ g}$ のポリエチレン(a)を生成させ、次いでエチレンまたはエチレンとエチレンとその他のオレフィンの混合物 $0.01\text{ g}\sim 10,000\text{ g}$ を供給して予備活性化(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分 1 g に対し $0.01\sim 5,000\text{ g}$ のポリエチレン(b)を生成させることにより、遷移金属化合物触媒成分にポリプロピレンおよびポリエチレン(a)およびポリエチレン

(b)が被覆担持される。

【0078】本明細書中において、「重合容積」の用語は、液相重合の場合には重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合には重合器内の気相部分の容積を意味する。

【0079】遷移金属化合物触媒成分の使用量は、プロピレンの効率的、かつ制御された(共)重合反応速度を維持する上で、前記範囲であることが好ましい。また、有機金属化合物(AL1)の使用量が、少なすぎると(共)重合反応速度が遅くなりすぎ、また大きくしても(共)重合反応速度のそれに見合う上昇が期待できないばかりか、ポリプロピレン組成物中に有機金属化合物(AL1)の残さが多くなるので好ましくない。さらに、電子供与体(E1)の使用量が大きすぎると、

(共)重合反応速度が低下する。溶媒使用量が大きすぎると、大きな反応容器を必要とするばかりでなく、効率的な(共)重合反応速度の制御及び維持が困難となる。

【0080】予備活性化処理は、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒、オレフィン自身を溶媒とした液相中で行いことができ、また溶媒を用いずに気相中で行うことも可能である。

【0081】予備活性化処理は水素の存在下においても実施してもよいが、固有粘度 $[\eta]$ が $15\sim 100\text{ dl/g}$ の高分子量のポリエチレン(a)および固有粘度 $[\eta]$ が $10\sim 50\text{ dl/g}$ の高分子量のポリエチレン(b)を生成させるためには、水素は用いないほうが好適である。

【0082】予備活性化処理においては、本(共)重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの混合物の予備(共)重合条件は、ポリプロピレンが遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01\text{ g}\sim 100\text{ g}$ 生成する条件であればよく、通常、 $-40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度下、 $0.1\text{ MPa}\sim 5\text{ MPa}$ の圧力下で、 $1\text{ 分}\sim 24\text{ 時間}$ 実施する。またエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンの混合物の予備活性化(共)重合条件は、ポリエチレン(a)および(b)が遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01\sim 5,000\text{ g}$ 、好ましくは $0.05\sim 2,000\text{ g}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 1,000\text{ g}$ の量で生成するような条件であれば特に制限はなく、通常、 $-40^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-40^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-40^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 程度の比較的低温度下、 $0.1\text{ MPa}\sim 5\text{ MPa}$ 、好ましくは $0.2\text{ MPa}\sim 5\text{ MPa}$ 、特に好ましくは $0.3\text{ MPa}\sim 5\text{ MPa}$ の圧力下で、 $1\text{ 分}\sim 24\text{ 時間}$ 、好ましくは $5\text{ 分}\sim 18\text{ 時間}$ 、特に好ましくは $10\text{ 分}\sim 12\text{ 時間}$ で

ある。

【0083】また、前記予備活性化処理後に、予備活性化処理による本（共）重合活性の低下を抑制することを目的として、本（共）重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物による付加重合を、遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01～100gのポリプロピレンの反応量で行ってもよい。この場合、有機金属化合物（AL1）、電子供与体（E1）、溶媒、およびプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の使用量はエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物による予備活性化重合と同様な範囲で行うことができるが、遷移金属原子1モル当たり0.005～10モル、好ましくは0.01～5モルの電子供与体の存在下に行うのが好ましい。また、反応条件については-40～100℃の温度下、0.1～5MPaの圧力下で、1分から24時間実施する。

【0084】付加重合に使用される有機金属化合物（AL1）、電子供与体（E1）、溶媒の種類については、エチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物による予備活性化重合と同様なものを使用でき、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物については本（共）重合目的と同様の組成のものを使用する。

【0085】予備活性化触媒は、そのまま、または追加の有機金属化合物（AL2）及び電子供与体（E2）をさらに含有させたオレフィン本（共）重合触媒として、ポリプロピレン組成物を得るための炭素数2～12のオレフィンの本（共）重合に用いることができる。

【0086】前記オレフィン本（共）重合用触媒は、前記予備活性化触媒、予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し有機金属化合物（AL2）を活性化触媒中の有機金属化合物（AL1）との合計（AL1+AL2）で0.05～3.000モル、好ましくは0.1～1.000モルおよび活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し電子供与体（E2）を予備活性化触媒中の電子供与体（E1）との合計（E1+E2）で0～5.000モル、好ましくは0～3.000モルからなる。

【0087】有機金属化合物の含有量（AL1+AL2）が小さすぎると、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの本（共）重合における（共）重合反応速度が遅すぎ、一方過剰に大きくしても（共）重合反応速度の期待されるほどの上昇は認められず非効率的であるばかりではなく、最終的に得られるポリプロピレン組成物中に残留する有機金属化合物残さが多くなるので好ましくない。さらに電子供与体の含有量（E1+E2）が過大になると（共）重合反応速度が著しく低下する。

【0088】オレフィン本（共）重合用触媒に必要な応じて追加使用される有機金属化合物（AL2）および電

子供与体（E2）の種類については既述の有機金属化合物（AL1）および電子供与体（E1）と同様なものを使用することができる。また、1種の単独使用でもよく2種以上を混合使用してもよい。また予備活性化処理の際に使用したものと同種でも異なってもよい。

【0089】オレフィン本（共）重合用触媒は、前記予備活性化触媒中に存在する溶媒、未反応のオレフィン、有機金属化合物（AL1）、および電子供与体（E1）等を濾別またはデカンテーションして除去して得られた粉粒体またはこの粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、追加の有機金属化合物（AL2）および所望により電子供与体（E2）とを組み合わせてもよく、また、存在する溶媒および未反応のオレフィンを減圧蒸留または不活性ガス流等により蒸発させて除去して得た粉粒体または粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、所望により有機金属化合物（AL2）及び電子供与体（E2）とを組み合わせてもよい。

【0090】ポリプロピレン組成物の製造方法において、前記予備活性化触媒またはオレフィン本（共）重合用触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、予備活性化触媒中の遷移金属原子に換算して、0.001～1.000ミリモル、好ましくは0.005～500ミリモル使用する。遷移金属化合物触媒成分の使用量を上記範囲とすることにより、プロピレンまたはプロピレンと組成オレフィンとの混合物の効率のかつ制御された（共）重合反応速度を維持することができる。

【0091】ポリプロピレン組成物におけるプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の本（共）重合は、その重合プロセスとして公知のオレフィン（共）重合プロセスが使用可能であり、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中で、オレフィンの（共）重合を実施するスラリー重合法、オレフィン自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの（共）重合を気相中で実施する気相重合法、さらに（共）重合して生成するポリオレフィンが液状である液相重合、あるいはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

【0092】上記のいずれの重合プロセスを使用する場合も、重合条件として、重合温度は20～120℃、好ましくは30～100℃、特に好ましくは40～100℃の範囲、重合圧力は0.1～5MPa、好ましくは0.3～5MPaの範囲において、連続的、半連続的、若しくはバッチ的に重合時間は5分間～24時間程度の範囲が採用される。上記の重合条件を採用することにより、（c）成分のポリプロピレンを高効率かつ制御され

た反応速度で生成させることができる。

【0093】ポリプロピレン組成物の製造方法により好ましい態様においては、本（共）重合において生成する（c）成分のポリプロピレン組成物の固有粘度 $[\eta]$ が0.2～10dl/g、好ましくは0.7～5dl/gの範囲となり、かつ得られるポリプロピレン組成物中に、使用した予備活性化触媒に由来するポリエチレン（a）が0.01～5重量%の範囲およびポリエチレン（b）が0.01～5重量%の範囲となるように重合条件を選定する。

【0094】本（共）重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残さ除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経てポリプロピレン組成物が得られる。

【0095】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。固有粘度 $[\eta]$ ：135℃のテトラリン中で測定した極限粘度を、オストヴァルト粘度計（三井東圧化学（株）製）により測定した値（単位：dl/g）。フィッシュアイ数：組成物を口径（直径）65mm押出機及びTダイを用いて熔融温度250℃で押出し、エアーチャンバー及び表面温度30℃の冷却ロールで急冷して厚さ30μmのフィルムとし、そのフィルムの500cm²中の50μm以上のフィッシュアイ数を目視にて定量し以下のように評価を行い、フィッシュアイ数とした（単位：ヶ/500cm²）。

【0096】

【実施例1】（1）遷移金属化合物触媒成分の調製 攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン37.5リットル、無水塩化マグネシウム7.14kg、オルトチタン酸-n-ブチル28.3kg、および2-エチル-1-ヘキサノール35.1リットルを混合し、攪拌しながら140℃に4時間加熱反応を行って均一な溶液とした。この均一溶液中に無水フタル酸1.67kgを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解した。

【0097】得られた均一溶液を室温（23℃）に冷却した後、この均一溶液を-20℃に保持した四塩化チタン200リットル中に3時間かけて全量滴下した。滴下後、4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジ-*i*-ブチル5.03リットルを添加し、2時間110℃にて攪拌保持して反応を行った。2時間の反応終了後、熱濾過して固体部を採取し、固体部を275リットルの四塩化チタンにより再懸濁させた後、再び110℃で2時間、反応を持続した。

【0098】反応終了後、再び熱濾過により固体部を採取し、n-ヘキサンにて、洗浄液中に遊離のチタンが検出されなくなるまで充分洗浄した。続いて、濾過により溶媒を分離し、固体部を減圧乾燥してチタン2.4重量

%を含有するチタン含有担持型触媒成分（遷移金属化合物触媒成分）を得た。

【0099】（2）予備活性化触媒の調製

内容積30リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換後、n-ヘキサン18リットル、トリエチルアルミニウム（有機金属化合物（A11））60ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分150g（チタン原子換算で75.16ミリモル）を添加した後、プロピレン500gを供給し、-2℃で400分間、予備重合を行った。

【0100】別途、同一の条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、3.2gのポリプロピレン（D）が生成し、このポリプロピレン（D）の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が2.8dl/gであった。

【0101】反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を-1℃に保持しながら、反応器内の圧力を0.59MPaに維持するようにエチレンを反応器に連続的に5時間供給し、1段目の予備活性化重合を行った。

【0102】別途、同一の条件で行った予備活性化重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが65.3g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{r1}]$ が30.4dl/gであった。

【0103】エチレンによる予備活性化重合で生成したチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリエチレン（A）量（ W_A ）は、予備活性化処理後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリマー生成量（ W_{r1} ）と予備重合後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリプロピレン（D）生成量（ W_D ）との差として次式で求められる。

$$W_A = W_{r1} - W_D$$

【0104】また、エチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン（A）の固有粘度 $[\eta_A]$ は、予備重合で生成したポリプロピレン（D）の固有粘度 $[\eta_D]$ および予備活性化処理で生成したポリマーの固有粘度 $[\eta_{r1}]$ から次式により求められる。

$$[\eta_A] = ([\eta_{r1}] \times W_{r1} - [\eta_D] \times W_D) / (W_{r1} - W_D)$$

上記式に従ってエチレンによる1段目の予備活性化重合で生成したポリエチレン（A）量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり62.1g、固有粘度 $[\eta_A]$ は31.8dl/gであった。

【0105】反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を10℃に保持しながら、反応器内の圧力を0.49MPaに維持するようにエチレンを反応器に連続的に3時間供給し、2段目の予備活性化重合

10

20

30

40

50

を行った。

【0106】別途、同一の条件で行った予備活性化重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが97.5g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_r]$ が27.0dl/gであり、上記と同様にし

て算出した2段目の予備活性化重合により生成したポリエチレン(B)の生成量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり32.2g、固有粘度 $[\eta_r]$ は20.1dl/gであった。

【0107】反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換し、本(共)重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

【0108】(3)ポリプロピレン組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

窒素置換された、内容積110リットルの攪拌機を備えた連続式横型気相重合器(長さ/直径=3.7)に、ポリプロピレンパウダーを25kg導入し、さらに予備活性化触媒スラリーをチタン含有担持型触媒成分として0.61g/h、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))およびジイソプロピルジメトキシシラン(電子供与体(E2))の15重量%*n*-ヘキサン溶液をチタン含有担持型触媒成分中のチタン原子に対し、それぞれモル比が90および15となるように連続的に供給した。

【0109】さらに、重合温度60℃の条件下、重合器内のプロピレン濃度に対する水素濃度比が0.08およびプロピレン濃度に対するエチレン濃度比が0.02となるようにエチレンを、さらに重合器内の圧力が2.15MPaを保持するようにプロピレンをそれぞれ重合器内に供給して、プロピレン・エチレンの共重合を150時間連続して行った。

【0110】重合期間中は重合器内の重合体の保有レベルが60容積%に維持するように重合器からポリマーを11.4kg/hの速度で抜き出した。

【0111】抜き出したポリマーを、水蒸気を5容積%含む窒素ガスにより100℃にて30分間接触処理し、固有粘度 $[\eta_r]$ が1.75dl/gであるポリプロピレン組成物を得た。

【0112】得られたポリマーは、(a)成分に該当する1段目に予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率は0.33重量%、および(b)成分に該当する2段目に予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率は0.17重量%、および(c)成分に該当するポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_c]$ は1.62dl/gであった。

【0113】得られたポリプロピレン組成物100重量部に対して、2.6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.1重量部、およびステアリン酸カルシウム0.1重量部混合し、混合物をスクリュ-径40mmの押出し造

粒機を用いて230℃にて造粒し、ペレットとした。ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは7.3g/10分、熔融張力(MS)は1.4cNであった。フィッシュアイ数は12ヶ/500cm²であった。詳細な物性は表中にまとめて示す。

【0114】

【実施例2~4】実施例1において、1段目および2段目のエチレンによる予備活性化重合条件を変化させてポリエチレン(a)および(b)の生成量または固有粘度を変えたことを除いては実施例1と同一の条件でポリプロピレン組成物を製造し、実施例2~4の評価試料を調整した。得られたポリプロピレン組成物の諸条件を表中に示す。

【0115】

【比較例1】(1)遷移金属化合物触媒成分の調製

攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン0.3リットル、無水塩化マグネシウム48g、オルトチタン酸-*n*-ブチル170gおよび2-エチル-1-ヘキサノール195gを混合し、攪拌しながら130℃に1時間加熱反応を行って均一な溶液とした。この均一溶液を70℃に加温し、攪拌しながらフタル酸ジ-*i*-ブチル18gを加え1時間経過後、四塩化ケイ素520gを2.5時間加熱保持した。固体を溶液から分離し、ヘキサンで洗浄した固体生成物を得た。

【0116】固体生成物の全量を1.2-ジクロルエタン1.5リットルに溶解した四塩化チタン1.5リットルと混合し、次いでフタル酸ジ-*i*-ブチル36gを加え、攪拌しながら100℃で2時間反応させた後、同温度においてデカンテーションにより液相部を除き、再び、1.2-ジクロルエタン1.5リットルおよび四塩化チタン1.5リットルを加え、100℃に2時間攪拌保持し、ヘキサンで洗浄し乾燥してチタン2.8重量%を含有するチタン含有担持型触媒成分(遷移金属化合物触媒成分)を得た。

【0117】(2)予備活性化触媒の調製

内容積5リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換後、*n*-ヘキサン2.8リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL1))4ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分9.0g(チタン原子換算で5.26ミリモル)を添加した後、プロピレン20gを供給し、-2℃で10分間、予備重合を行った。

【0118】別途、同一の条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、1.8gのポリプロピレン(D)が生成し、このポリプロピレン(D)の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_r]$ が2.7dl/gであった。

【0119】反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を-1℃に保持しながら、反応器内

10

20

30

40

50

の圧力を0.59MPaに維持するようにエチレンを反応器に連続的に2時間供給し、1段目の予備活性化重合を行った。

【0120】別途、同一の条件で行った予備活性化重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが24.0g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{11}]$ が31.4dl/gであった。

【0121】これらの結果からエチレンによる1段目の予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり22.2g、固有粘度 $[\eta_A]$ は33.7dl/gであった。

【0122】反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内にジイソプロピルジメトキシシラン(電子供与体(E1))1.6ミリモルを加えた後、プロピレン20gを供給し、1℃で10分間保持し、2段目の予備活性化重合を行った。

【0123】別途、同一の条件で行った2段目の予備活性化重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが25.9g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{12}]$ が29.3dl/gであり、上記と同様にして算出した2段目の予備活性化重合により生成したポリプロピレンの生成量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり1.9g、固有粘度 $[\eta_B]$ は2.8dl/gであった。

【0124】反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換し、本(共)重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

【0125】(3)ポリプロピレン組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

内容積500リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合

器を窒素置換した後、20℃においてn-ヘキサン240リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))780ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン(電子供与体(E2))78ミリモルおよび前記で得た予備活性化触媒スラリー1/2量を重合器内に投入した。引き続いて、プロピレン濃度に対する水素濃度比およびエチレン濃度比を0.02および0.05になるように供給し、60℃に昇温した後、重合器の気相部の圧力が0.79MPaを保持しながらプロピレン、水素およびエチレンを連続的に2時間、重合器内に供給しプロピレン・エチレンの共重合を実施した。

【0126】重合時間経過後、引き続き未反応ガスを排出後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を60℃にて15分間実施し、溶媒分離、重合体乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_r]$ が1.70dl/gであるポリマーを45.6kg得た。

【0127】得られたポリマーは、(a)成分に該当する1段目に予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率は0.22重量%、および(c)成分に該当するポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_c]$ は1.63dl/gであった。

【0128】引き続いて、実施例1と同様の条件で、押出造粒機にて造粒し、ポリマーペレットを得た。このペレットについての各種物性を測定した結果は、表中に示す。

【0129】

【比較例2】2段目の予備活性化重合を省いた以外は、実施例1と同条件でポリプロピレン組成物を得た。このペレットについての各種物性を測定した結果は、表中に示す。

【0130】

【表1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
予備重合(d)						
固有粘度[η_D](dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.7	2.8
生成量(*1) (g/g)	3.2	3.2	3.2	3.2	1.8	3.2
組成比(*2) (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
予備活性化(a)						
固有粘度[η_A](dl/g)	31.8	31.8	31.8	24.2	33.7	31.8
生成量(*1) (g/g)	62.1	62.1	62.1	58.1	22.2	62.1
組成比(*2) (wt%)	0.33	0.33	0.34	0.30	0.22	0.31
予備活性化(b)						
固有粘度[η_B](dl/g)	20.1	20.3	14.7	14.3	2.8	—
生成量(*1) (g/g)	32.2	3.4	34.1	40.4	1.9	—
組成比(*2) (wt%)	0.17	0.02	0.18	0.21	0.02	—
重合工程(c)						
エチレン (wt%)	4.1	4.3	4.0	4.5	3.8	4.2
固有粘度[η_C](dl/g)	1.62	1.66	1.65	1.71	1.63	1.69
プロピレン(共)重合体組成物						
エチレン (wt%)	4.6	4.7	4.5	5.0	4.0	4.5
固有粘度[η_T](dl/g)	1.75	1.76	1.78	1.80	1.70	1.78
熔融張力 (cN)	1.9	1.7	1.4	1.4	1.4	1.5
フィッシュアイ数(ヶ/500cm ²)	12	19	14	11	31	35

注*1：遷移金属化合物触媒成分1g当たりの生成量(g/g)

注*2：プロピレン(共)重合体組成物中に占める組成比(wt%)

【0131】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、ポリオレフィン製造用触媒に少量の本(共)重合目的のポリプロピレンおよび特定の2種類以上の固有粘度を有するポリエチレンを担持させて予備活性化した触媒を使用

してプロピレンを本(共)重合させた組成物は、熔融張力が高く、成形性が優れ、フィルム製膜時に発生するフィッシュアイが少ないオレフィン(共)重合体組成物を提供できる。

【手続補正書】

【提出日】平成10年5月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】 予備重合工程（a）および予備重合工程（b）から選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.000モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合する請求項7または8に記載のオレフィン（共）重合体組成物の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項11】 予備重合工程（a）および予備重合工程（b）から選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.000モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合する請求項7または8に記載のオレフィン（共）重合体組成物の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】前記方法においては、（a）工程と（b）工程の順序は問わず、どちらの工程を先に行ってもよいが、（a）工程の後に（b）工程を行うのが好ましい。また前記方法においては、（a）工程および（b）工程から選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.000モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合することが好ましい。また前記方法においては、前記の予備活性化触媒を用いて2種以上の固有粘度が異なるポ

リエチレンを担持させた予備活性化触媒の存在下に、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種類のポリマーを本（共）重合させることが好ましい。また前記方法においては、

（a）工程および（b）工程から選ばれるいずれかの工程で、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.000モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなる予備活性化触媒を用いてポリマーを重合することが好ましい。また前記方法においては、前記の予備活性化触媒を用いて2種以上の固有粘度が異なるポリエチレンを担持させた予備活性化触媒の存在下に、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種類のポリマーを本（共）重合させることが好ましい。また前記方法においては、オレフィン（共）重合体組成物を、予備活性化触媒と、周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL2）を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物（AL1）との合計で遷移金属原子1モルに対し0.05～5.000モル、ならびに電子供与体（E2）を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体（E1）との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0～3.000モルをさらに含有させたオレフィン本（共）重合触媒の存在下に、プロピレン単独重合体、またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される少なくとも一種類のポリマーを本（共）重合させて得ることが好ましい。また前記方法においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta_0]$ よりも小さく、かつ10～50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01～5.000gを担持していることが好ましい。また前記方法においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が10dl/gより小さいポリプロピレン0.01～100g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100dl/g、および固有粘度 $[\eta]$ が固有粘度 $[\eta_0]$ よりも小さく、かつ10～50dl/gの範囲のポリエチレンが各々0.01～5.000gを担持していることが好ましい。また、前記方法においては、オレフィン（共）重合体が、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの（共）重合容積1リ

ットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して 0.01
～ 1,000 ミリモルの触媒量で製造されることが好ま

しい。また前記オレフィン（共）重合体組成物は、フィ
ルムに好ましく適用できる。